

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-020772

(43)Date of publication of application : 23.01.1996

(51)Int.Cl.

C09K 11/08

C09K 11/56

H05B 33/10

H05B 33/14

(21)Application number : 03-056045

(71)Applicant : MITSUBISHI MATERIALS CORP

(22)Date of filing : 27.02.1991

(72)Inventor : MIYAKE MASAMI
NISHIHARA AKIRA
HAYASHI TOSHIHARU

(54) PRODUCTION OF PHOSPHOR POWDER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a phosphor powder having a mean particle diameter of 25-40 μ m, high uniformity of particle diameters, and high luminance.

CONSTITUTION: A ZnS:Cu phosphor powder is produced by adding H₂SO₄ in such an amount as to give a hydrogen ion concentration of 0.05-0.4mol/l to an aqueous ZnSO₄ solution in a concentration of 2.0mol/l or below, blowing H₂S gas into the resultant solution to produce a ZnS powder, adding thereto 0.05-0.5wt.% Cu, leaving the resultant mixture in an atmosphere of HCl or both HCl and H₂S at 120° C or below, heating the mixture to 750-1020° C to fire the same while supplying H₂S thereto, and cooling the fired product in H₂S atmosphere.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-20772

(43) 公開日 平成8年(1996)1月23日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K 11/08	B	9280-4H		
11/56	C P C	9280-4H		
H 0 5 B 33/10				
33/14				

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 3 頁)

(21) 出願番号 特願平3-56045

(22) 出願日 平成3年(1991)2月27日

(71) 出願人 000006264

三菱マテリアル株式会社

東京都千代田区大手町1丁目5番1号

(72) 発明者 三宅 政美

埼玉県大宮市北袋町1-297 三菱マテリアル株式会社中央研究所内

(72) 発明者 西原 明

埼玉県大宮市北袋町1-297 三菱マテリアル株式会社中央研究所内

(72) 発明者 林 年治

埼玉県大宮市北袋町1-297 三菱マテリアル株式会社中央研究所内

(74) 代理人 弁理士 広瀬 章一 (外1名)

(54) 【発明の名称】 蛍光体粉末の製造方法

(57) 【要約】

【構成】 2.0mol/l以下のZnSO₄水溶液に水素イオン濃度が0.05~0.4mol/lとなるようにH₂SO₄を加え、この溶液にH₂Sガスを吹き込むことによりZnS粉末を製造し、この粉末にCuを0.05~0.5重量%含有せしめ、120℃以下でHClまたはHClとH₂Sとの混合雰囲気下におき、750~1020℃に昇温してH₂Sを補充しながら焼成した後、H₂S雰囲気下で冷却することを特徴とするZnS:Cu系蛍光体粉末の製造方法。

【効果】 平均粒径が25~40μmで粒径の均一性に優れ、高輝度を有する蛍光体粉末を得ることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 2.0mol/l以下のZnSO₄水溶液に水素イオン濃度が0.05～0.4mol/lとなるようにH₂SO₄を加え、この溶液にH₂Sガスを吹き込むことによりZnS粉末を製造し、この粉末にCuを0.05～0.5重量%含有せしめ、120℃以下でHClまたはHClとH₂Sとの混合雰囲気下におき、750～1020℃に昇温してH₂Sを補充しながら焼成した後、H₂S雰囲気下で冷却することを特徴とするZnS:Cu系蛍光体粉末の製造方法。

【請求項 2】 ZnS粉末の平均粒径が15～25μmである請求項 1 に記載のZnS:Cu系蛍光体粉末の製造方法。

【請求項 3】 H₂S: HClの比が30～95: 70～5であるHClとH₂Sとの混合雰囲気を使用する請求項 1 または 2 に記載のZnS:Cu系蛍光体粉末の製造方法。

【0001】

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】 本発明は、蛍光体粉末の製造方法、より特定すれば、交流エレクトロルミネッセンス（以下、ACELと略記する）素子に適したZnS:Cu系蛍光体粉末の製造方法に関する。

【0002】

【従来技術とその問題点】 ZnS:Cu系蛍光体粉末の製造方法としては、フラックス法および気相法の二つの方法が知られている。

【0003】 前者のフラックス法では、ZnS生粉末と酢酸銅等の銅含有化合物、および、NaCl、KCl等のアルカリ金属塩化物、BaCl₂、CaCl₂、SrCl₂等のアルカリ土類金属塩化物または塩化アンモニウム等を塩素源を兼ねた融剤として混和し、不活性ガスまたは硫化性ガス雰囲気中、1000～1200℃の高温で上記融剤を溶解することによって、発光中心であるCuとClとをそれぞれZnSのZn位とS位とに置換導入し、同時にZnS粒を焼結して蛍光体に必要な25～50μmに粒成長させる。

【0004】 しかしながら、この方法では、塩化物を融剤として比較的多く使用するため、CuとClの導入とともにLi、Na、KあるいはMg、Ba、Ca等の陽イオンが過剰に導入される。このため、蛍光体の輝度消光が生じやすい。また、ZnSの相転移点1020℃であることから、上記高温処理の際、高温安定型のα-ZnS（六方晶系）が副成するが、α-ZnSは発光性に劣るため、得られる蛍光体粉末の発光効率および輝度が低下する。α-ZnSを発光性の良い低温安定型β-ZnS（立方晶系）に相転移させる試みもあるが（たとえば、特開昭61-296085号）、加圧処理や加熱加圧処理のような特殊な工程が必要となる。処理温度を低下させた場合には蛍光体の粒径が小さくなるが、この結果、粉末の比表面積が増大して寿命が低下し、蛍光体としての使用に耐える製品を得ることができない。

【0005】 一方、後者の気相法（特願平1-221569号）では、CuCl₂あるいは酢酸銅等の銅含有化合物を添加し

たZnS粉末を120℃以下の温度でHClとH₂Sとの混合ガスの雰囲気下におき、750～1020℃の低温で焼成することによってZnS粒を成長させて蛍光体粉末を得る。この方法では、上記したような融剤を使用せず処理温度が低いため、フラックス法に伴う問題点は解消される。すなわち、発光効率および輝度の高いβ-ZnSからなる蛍光体粉末を25～50μmの平均粒径で得ることができる。

【0007】 しかし、この気相法では、粒径50μm程度あるいはそれ以上の大きさの蛍光体粒子もかなりの比率で生成するという問題がある。すなわち、ACELにおいては、輝度と印加電圧との関係は、

$$B = B_0 \exp \left[-C \left(V/d \right)^{-1/2} \right]$$

（ここでBは輝度、Vは印加電圧、dは発光層のセルギャップ、CおよびB₀は定数）で表わされることが知られている。この式から明らかなように理論的にはACELは、発光層を薄くすると低い電圧でも高輝度が得られ、低電圧でも駆動できるため寿命も延びる。こうした見地から、現在ではセルギャップ50μm、蛍光体の粒径は25～40μmが最適とされている（下限は比表面積に関する考慮から決定される）。上記方法では、この上限を超える大きさの粒子が多く含まれるため、セルギャップ50μmのセルで使用するには効率が低い。

【0006】

【発明の解決しようとする課題】 すなわち、本発明は、優れた発光効率および輝度を有し、ACEL素子に適した平均粒径が25～40μmで、かつ、粒径の均一性に優れたZnS:Cu系蛍光体粉末の製造方法を提供することを目的とする。

【0007】

【問題解決の知見および手段】 本発明者らは、気相法における上記問題を解決する手段について検討した結果、出発原料として活性の低いZnS粉末を用いると、得られる蛍光体の粒径が抑えられることに着目した。そこで、活性の低いZnS粉末を製造する方法について検討した結果、硫酸の添加によって酸性度を一定範囲としたZnSO₄水溶液にH₂Sガスを吹き込むと、平均粒径が大きく、しかも均一な粒度分布を有するZnS粉末が得られ、この粉末を用いて上記気相成長方法によって蛍光体を製造すると、平均粒径が25～40μmで粒径の均一性に優れ、高輝度を有する蛍光体を得ることができるという知見を得た。

【0008】

【発明の構成】 本発明は、2.0mol/l以下のZnSO₄水溶液に水素イオン濃度が0.05～0.4mol/lとなるようにH₂SO₄を加え、この溶液にH₂Sガスを吹き込むことによりZnS粉末を製造し、この粉末にCuを0.05～0.5重量%含有せしめ、120℃以下でHClまたはHClとH₂Sとの混合雰囲気下におき、750～1020℃に昇温してH₂Sを補充しながら焼成した後、H₂S雰囲気下で冷却することを特徴とするZnS:Cu系蛍光体粉末の製造方法を提供する。

【0009】本発明の出発原料である硫酸亜鉛は、高純度のものである必要がある。最終的に得られる蛍光粉末の発光効率および輝度を高めるためには、特に鉄族系不純物である鉄、コバルト、ニッケル等を極力除去したものをを用いることが好ましい。このような硫酸亜鉛は、常法により精製を行なって得ることができる。

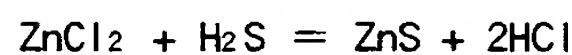
【0010】 ZnSO_4 水溶液の濃度は 2.0mol/l 以下とする。濃度が 2.0mol/l を超えると、生成する ZnS の核が小さくなってしまい、最終的に得られる蛍光体粉末が目的とする粒径範囲に達しない。

【0011】水素イオン濃度の調整は、 H_2SO_4 を加えて行ない、 $0.05\sim 0.4\text{mol/l}$ の範囲となるようにする。水素イオン濃度が 0.05mol/l 未満であると効果が現われず、目的とする粒径範囲に達しない。水素イオン濃度が 0.4mol/l を超えると、生成した ZnS 核が溶解してしまい、やはり目的とする粒径範囲に達しない。

【0012】 H_2S を吹き込む温度ならびに単位時間あたりおよび単位体積あたりの吹き込み量によって生成する ZnS の粒径は変化するが、好ましくは、該粒径が $15\sim 25\mu\text{m}$ となるような条件とする。

【0013】本発明に用いられる $\text{ZnS}:\text{Cu}$ 粉末の Cu 含有量は $0.05\sim 0.50$ 重量%とする。 0.05 重量%未満では ACEL 用蛍光体としては十分な輝度が得られず、 0.50 重量%を超えると濃度消光が起こり輝度が低下する。 Cu の添加は、典型的には、塩化銅、硫酸銅または硝酸銅水溶液を、硫化亜鉛分散液に滴下することによって行なわれる。あらかじめ、銅を溶解した硫酸亜鉛水溶液に硫化水素を吹き込むか、または硫化アンモニウムを滴下する方法によって銅含有硫化亜鉛を調製してもよい。

【0014】本発明は、



で示される平衡反応を利用している。この平衡反応は、 120°C 付近以下の温度領域では左側に、それ以上の温度領域では右側に移行する。そこで本発明では第一段階として $\text{ZnS}:\text{Cu}$ 粉末を HCl ガス雰囲気中で 120°C 以下にしてその表面に ZnCl_2 を形成させ、次いで第二段階として H_2S ガスで HCl ガスを一部置換した雰囲気中で H_2S を補充しながら $750\sim 1020^\circ\text{C}$ にして焼成させる。焼成中は平衡反応は右側に移行しているので H_2S ガスを補充する必要がある。

【0015】上記第一段階では HCl 雰囲気下または H_2S と HCl との混合雰囲気下で行なう。混合雰囲気を用いる場合には、 H_2S と HCl の混合比は $30\sim 95:70\sim 5$ の範囲内であることが好ましい。 H_2S が $\text{H}_2\text{S}:\text{HCl}=30:70$ より少ないと焼成時に十分な粒成長が起こらず、また、 HCl が $\text{H}_2\text{S}:\text{HCl}=95:5$ より少ないと発光中心の形成が不十分で蛍光体の輝度が上がらない。また、焼成温度は $750\sim 102$

0°C の範囲内とする。焼成温度が 1020°C よりも高いと $\alpha\text{-ZnS}$ が生成し輝度が低下する。また、 750°C 未満では気相反応の粒成長が不十分である。

【発明の具体的開示】

【0016】実施例 1

0.7mol/l の ZnSO_4 水溶液に、 95 重量% H_2SO_4 23.23g を加え、水素イオン濃度を 0.15mol/l とし、攪拌しつつ H_2S ガスを吹き込んだ。生成した沈殿を水洗し、ろ過、乾燥して平均粒径 $19\mu\text{m}$ の ZnS 粉末を得た。この粉末に $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$ 水溶液を混和、乾燥して ZnS に対する Cu 含有量が 0.1 重量%である原料を得た。この $\text{ZnS}:\text{Cu}$ 粉末 70g を石英ボートに秤取し、 $55\phi\times 1400\text{mm}$ （赤熱部 800mm ）の管状炉に仕込んだ。この管状炉に H_2S と HCl とを $65:35$ の比となるように導入し系内を完全に置換した。ガスの供給を止めて 950°C に昇温し、 H_2S を補充しながら該温度で 1 時間焼成し、更に H_2S を補充しながら冷却した。得られた粉末を 2N-HCl と 3% NaCN 水溶液で洗浄した後、十分に水洗・乾燥して $\text{ZnS}:\text{Cu}$ 蛍光体(A)を得た。

【0017】この粉末の平均粒径は $35\mu\text{m}$ で、 $50\mu\text{m}$ を超える粒子の割合は 5% であった。常法に従いこの粉末を用いて ACEL セルを組み、 500V 、 400Hz の交流を印加した結果、 151cd/m^2 を得た。

【0018】実施例 2

0.5mol/l の ZnSO_4 水溶液に、 95 重量% H_2SO_4 46.46g を加え、水素イオン濃度を 0.30mol/l とし、以下実施例 1 と同じ方法を用いて平均粒径 $23\mu\text{m}$ の ZnS 粉末を得た。この粉末に実施例 1 と同様に Cu を含有せしめ、この $\text{ZnS}:\text{Cu}$ 粉末 100g を石英ボートに秤取し、 $55\phi\times 1400\text{mm}$ （赤熱部 800mm ）の管状炉に仕込んだ。この管状炉に H_2S と HCl とを $50:50$ の比となるように導入し系内を完全に置換した。ガスの供給を止めて 900°C に昇温し、 H_2S を補充しながら該温度で 1 時間焼成し、更に H_2S を補充しながら冷却した。得られた粉末を実施例 1 と同様に洗浄、乾燥して $\text{ZnS}:\text{Cu}$ 蛍光体(B)を得た。

【0019】この粉末の平均粒径は $31\mu\text{m}$ で、 $50\mu\text{m}$ を超える粒子の割合は 0% であった。常法に従いこの粉末を用いて ACEL セルを組み、 500V 、 400Hz の交流を印加した結果、 148cd/m^2 を得た。

【0020】比較例 1

比較のため、 0.7mol/l の ZnSO_4 水溶液に、攪拌しつつ H_2S ガスを吹き込み、平均粒径 $11\mu\text{m}$ の ZnS 粉末を得た。以下、実施例 1 とまったく同じ方法で $\text{ZnS}:\text{Cu}$ 蛍光体(C)を得た。

【0021】この粉末の平均粒径は $45\mu\text{m}$ で、 $50\mu\text{m}$ を超える粒子の割合は 35% であった。常法に従いこの粉末を用いて ACEL セルを組み、 500V 、 400Hz の交流を印加した結果、 125cd/m^2 を得た。